

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

KOKAI PATENT APPLICATION NO. 2002-260655

**METHOD OF MANUFACTURING POSITIVE ELECTRODE MATERIAL  
FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES**

[Translated from Japanese]

[Translation No. LPX30508]

Translation Requested by: Steve Wolf 3M

Translation Provided by: Yoko and Bob Jasper  
Japanese Language Services  
16 Oakridge Drive  
White Bear Lake, MN 55110

Phone (651) 426-3017 Fax (651) 426-8483  
e-mail: [jasper.jls@comcast.net](mailto:jasper.jls@comcast.net)

JAPANESE PATENT OFFICE (JP)

PATENT JOURNAL (A)

KOKAI PATENT APPLICATION NO. 2002-260655  
(P2002-260655A)

Technical Indication Section

Int. Cl. <sup>7</sup> :	H 01 M	4/58
	C 01 G	45/00
		51/00
		53/00
	//H 01 M	4/02
	H 01 M	4/58
	C 01 G	45/00
		51/00
		53/00
	H 01 M	4/02
	H 01 M	10/40
	H 01 M	10/40

Identification Code:	A
	A
	C
	Z

Sequence Nos. for Office Use:	FI
-------------------------------	----

Subject Code (for reference):	4G048
	5H029
	5H050

Filing No.:	2001-53505
	(P2001-53505)

Filing Date:	February 28, 2001
--------------	-------------------

Publication Date:	September 13, 2002
-------------------	--------------------

No. of Claims:	7 OL (Total of 6 pages in the Document)
----------------	--

Examination Request:

Not filed

METHOD OF MANUFACTURING POSITIVE ELECTRODE MATERIAL  
FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES

*[Richiumu ion nijiden'chiyoh seikyoku  
katsubushitsuno seizoh houhoh]*

Inventor(s):

Kenji Fujino  
c/o Nichia Chemical  
Co., Ltd.  
491-100 banchi, Oka  
Kaminaka-cho, Anan-shi  
Tokushima-ken

Atsushi Takeoka  
c/o Nichia Chemical  
Co., Ltd.  
491-100 banchi, Oka  
Kaminaka-cho, Anan-shi  
Tokushima-ken

Applicant(s):

000226057  
Nichia Chemical  
Co., Ltd.  
491-100 banchi, Oka  
Kaminaka-cho, Anan-shi  
Tokushima-ken

F-Term (for reference):

AG048 AA04 AB01 AC06 AD03 AE05  
5H029 AJ02 AJ05 AJ14 AK03 AL12 AM05 AM07  
CJ01 CJ02 CJ08 CJ28 HJ02 HJ14  
5H050 AA02 AA07 BA17 CA07 CB12 EA08  
EA24 FA19 GA02 GA05 GA10 GA27  
HA02 HA14

*[There are no amendments to this patent.]*

## Specification

### (54) [Title of the Invention]

Method of manufacturing a positive electrode material for lithium ion secondary batteries

### (57) [Abstract]

[Purpose] The purpose of the present invention is to provide a method of manufacturing, with high productivity, a positive electrode material with excellent battery properties (cycle characteristics and high load characteristics) for lithium ion secondary batteries.

[Means of solution] A mixture comprising at least a Li compound and at least one metal element compound selected from the group consisting of Co, Ni and Mn is baked at a temperature of 500 to 1100°C under an air atmosphere or under an oxygen-containing atmosphere while mixing so as to produce a positive electrode material for lithium ion secondary batteries made of a composite metal oxide containing lithium.

### [Claims of the invention]

[Claim 1] A method of manufacturing a positive electrode material for lithium ion secondary batteries consisting of a composite metal oxide containing lithium having a laminar structure, which method of manufacturing a positive electrode material for lithium ion secondary battery is characterized by the fact that a mixture comprising at least a Li compound and at least one metal element compound selected from the group consisting of Co, Ni, and Mn at a temperature of 500 to 1100°C under an air atmosphere or under an oxygen-containing atmosphere while mixing.

[Claim 2] A method of manufacturing a positive electrode material for lithium ion secondary batteries described in Claim 1 used for production of a composite metal oxide containing lithium having a laminar structure and having the composition indicated by the general formula  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  (wherein, M is at least one type of metal element selected from the group consisting of Co, Ni, and Mn, and x is a number in the range of  $0.97 \leq x \leq 1.05$ ).

[Claim 3] A method of manufacturing a positive electrode material for lithium ion secondary batteries consisting of a composite metal oxide containing lithium having a laminar structure having a composition shown in general formula  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{A}_z\text{O}_2$  (wherein, M is at least one metal element selected from the group consisting of Co, Ni, and Mn, A is at least one metal element selected from Al and transition metals, and x, y and z are numbers of  $0.97 \leq x \leq 1.05$ ,  $0 < y < 1.0$ ,  $0 < z < 1.0$ ,  $y+z=1$ ), which method of manufacturing a positive electrode material for lithium ion secondary batteries is characterized by the fact that a mixture comprising a Li compound and at least one metal element compound selected from the group consisting of Co, Ni, and Mn, and at least one metal element compound selected from the group consisting of Al and transition metals at a temperature of 500 to 1100°C under an air atmosphere or under an oxygen-containing atmosphere while mixing.

[Claim 4] A method of manufacturing a positive electrode material for lithium ion secondary batteries consisting of a composite metal oxide containing lithium having a laminar structure, which method of manufacturing a positive electrode material for lithium ion secondary batteries is characterized by the fact that first stage baking is done for a mixture comprising at least a Li compound and a compound containing at least Co or Ni, selected from the group of Co, Ni and Mn compounds, at a temperature of 500 to 900°C under an air atmosphere or under an oxygen-containing atmosphere while mixing; then, secondary stage baking is done at a temperature of 800 to 1100°C while stirring or in a stationary state.

[Claim 5] The method of manufacturing a positive electrode material for lithium ion secondary batteries described in Claim 4 used for production of a composite metal oxide containing lithium having a laminar structure having the composition indicated by the general formula  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  (wherein, M is at least one metal element selected from the group consisting of Co, Ni, and Mn, and x is a number in the range of  $0.97 \leq x \leq 1.05$ ).

[Claim 6] A method of manufacturing a positive electrode material for lithium ion secondary batteries consisting of a composite metal oxide containing lithium having a laminar structure

having the composition shown in general formula  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{A}_z\text{O}_2$  (wherein, M is at least one metal element selected from the group consisting of Co, Ni, and Mn, A is at least one metal element selected from Al and transition metals, and x, y and z are numbers in the range of  $0.97 \leq x \leq 1.05$ ,  $0 < y < 1.0$ ,  $0 < z < 1.0$ ,  $y+z=1$ ), which method of manufacturing a positive electrode material for lithium ion secondary batteries is characterized by the fact that a mixture comprising a Li compound and at least one metal element compound selected from the group consisting of Co, Ni and Mn, and at least one metal element compound selected from the group consisting of Al and transition metals is baked at a temperature of 500 to 1100°C under an air atmosphere or under an oxygen-containing atmosphere while mixing; then, secondary stage baking is done at a temperature of 800 to 1100°C under stirring or under a stationary state.

[Claim 7] The method of manufacturing a positive electrode material for lithium ion secondary batteries described in one of Claims 4 to 6 characterized by the fact that the baked powder produced in the first stage bake is pulverized; then, second stage baking is done.

[Detailed description of the invention]

[0001]

[Technical field of the invention] The present invention pertains to a method of manufacturing, with high productivity, a positive electrode material used for lithium ion secondary batteries, and the invention further pertains to a method of manufacturing a positive electrode material with excellent battery properties (cycle characteristics and high load characteristics) for lithium ion secondary batteries.

[0002]

[Prior art] In recent years, for electronic device such as portable personal computers and video cameras with built-in batteries, lithium ion secondary batteries which provide high energy density are being used. For the positive electrode material of the above-mentioned lithium ion secondary battery, a composite metal oxide containing a lithium compound such as lithium cobaltate, lithium nickel oxide, and lithium manganate are used. A mixture containing each of the metal

oxides or compounds capable of forming oxides is baked at a high temperature in an oxygen-containing atmosphere. As for the baking method used, the material to be baked is placed in a crucible or setter, and the material is transported to a batch system or continuous system baking furnace and baking is done. In the above-mentioned baking method, the progress of oxidation reaction is slow, and long-term baking is required to produce a positive electrode material for lithium ion secondary batteries with high performance. Furthermore, the equipment becomes complicated, and heat is lost due to use of crucibles and setters, and the operating cost is increased.

[0003]

[Problems to be solved by the invention] The present invention is based on the above background, and the purpose of the present invention is to provide a method of manufacturing a positive electrode material with excellent battery properties (cycle characteristics and high load characteristics) for lithium ion secondary batteries with high productivity.

[0004]

[Means to solve the problem] As a result of much research conducted by the present inventors in an effort to eliminate the above-mentioned existing problems, [the inventors] discovered that, in a method of manufacturing a composite metal oxide containing lithium having a laminar structure, the above-mentioned purpose can be achieved when baking is done at a temperature of 500 to 1100°C under an air atmosphere or an oxygen-containing atmosphere while stirring, and, as a result, the present invention was accomplished.

[0005] In other words, the method of manufacturing a positive electrode material for lithium ion secondary batteries of the present invention can be achieved by (1) to (7) below.

(1) A method of manufacturing a positive electrode material for lithium ion secondary batteries consisting of a composite metal oxide containing lithium having a laminar structure, which method of a manufacturing a positive electrode material for lithium ion secondary battery is characterized by the fact that a mixture comprising at least a Li compound and at least one



metal element compound selected from the group consisting of Co, Ni, and Mn at a temperature of 500 to 1100°C under an air atmosphere or under an oxygen-containing atmosphere while mixing.

(2) A method of manufacturing a positive electrode material for lithium ion secondary batteries described in Claim 1 used for production of a composite metal oxide containing lithium having a laminar structure and having the composition indicated by the general formula  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  (wherein, M is at least one type of metal element selected from the group consisting of Co, Ni, and Mn, and x is a number in the range of  $0.97 \leq x \leq 1.05$ ).

(3) A method of manufacturing a positive electrode material for lithium ion secondary batteries consisting of a composite metal oxide containing lithium having a laminar structure having a composition shown in general formula  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{A}_z\text{O}_2$  (wherein, M is at least one metal element selected from the group consisting of Co, Ni, and Mn, A is at least one metal element selected from Al and transition metals, and x, y and z are numbers of  $0.97 \leq x \leq 1.05$ ,  $0 < y < 1.0$ ,  $0 < z < 1.0$ ,  $y+z=1$ ), which method of a manufacturing a positive electrode material for lithium ion secondary batteries is characterized by the fact that a mixture comprising a Li compound and at least one metal element compound selected from the group consisting of Co, Ni, and Mn, and at least one metal element compound selected from the group consisting of Al and transition metals at a temperature of 500 to 1100°C under an air atmosphere or under an oxygen-containing atmosphere while mixing.

(4) A method of manufacturing a positive electrode material for lithium ion secondary batteries consisting of a composite metal oxide containing lithium having a laminar structure, which method of manufacturing a positive electrode material for lithium ion secondary batteries is characterized by the fact that first stage baking is done for a mixture comprising at least a Li compound and a compound containing at least Co or Ni, selected from the group of Co, Ni and Mn compounds, at a temperature of 500 to 900°C under an air atmosphere or under an oxygen-containing atmosphere while mixing; then, secondary stage baking is done at a temperature of

800 to 1100°C while stirring or in a stationary state.

(5) The method of manufacturing a positive electrode material for lithium ion secondary batteries described in Claim 4 used for production of a composite metal oxide containing lithium having a laminar structure having the composition indicated by the general formula  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  (wherein, M is at least one metal element selected from the group consisting of Co, Ni, and Mn, and x is a number in the range of  $0.97 \leq x \leq 1.05$ ).

(6) A method of manufacturing a positive electrode material for lithium ion secondary batteries consisting of a composite metal oxide containing lithium having a laminar structure having the composition shown in general formula  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{A}_z\text{O}_2$  (wherein, M is at least one metal element selected from the group consisting of Co, Ni, and Mn, A is at least one metal element selected from Al and transition metals, and x, y and z are numbers in the range of  $0.97 \leq x \leq 1.05$ ,  $0 < y < 1.0$ ,  $0 < z < 1.0$ ,  $y+z=1$ ), which method of manufacturing a positive electrode material for lithium ion secondary batteries is characterized by the fact that a mixture comprising a Li compound and at least one metal element compound selected from the group consisting of Co, Ni and Mn, and at least one metal element compound selected from the group consisting of Al and transition metals is baked at a temperature of 500 to 1100°C under an air atmosphere or under an oxygen-containing atmosphere while mixing; then, secondary stage baking is done at a temperature of 800 to 1100°C under stirring or under a stationary state.

(7) The method of manufacturing a positive electrode material for lithium ion secondary batteries described in one of Claims 4 to 6 characterized by the fact that the baked powder produced in the first stage bake is pulverized; then, second stage baking is done.

[0006]

[Embodiment of the invention] In the manufacturing method of the positive electrode material for lithium ion secondary battery of the present invention, the mixture of raw material metal compounds is baked while stirring; thus, the oxidation reaction is promoted and production of a composite metal oxide containing lithium having a laminar structure with good battery

characteristics is made possible in a short time and with high productivity. The method of manufacturing of the present invention is explained in further detail below.

[0007] For the composite metal oxide containing lithium having a laminar structure, composite oxides such as lithium cobaltate, lithium nickel oxide, and lithium manganate or the above-mentioned composite oxides with other metal elements added can be mentioned. The raw material metal compound is selected according to the metal element included in the target composite metal oxide containing lithium, and in order to produce a composite metal oxide containing lithium having the composition shown in general formula  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  (wherein, M is at least one type of metal element selected among the group of Co, Ni and Mn, and x is a number of  $0.97 \leq x \leq 1.05$ ), a lithium compound and at least one type of metal element compound selected from the group consisting of Co, Ni, and Mn, and in order to produce a composite metal oxide containing lithium having the composition indicated by the general formula  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{A}_z\text{O}_2$  (wherein, M is at least one metal element selected from the group consisting of Co, Ni, and Mn, A is at least one metal element selected among Al and transition metals, and x, y and z are numbers of  $0.97 \leq x \leq 1.05$ ,  $0 < y < 1.0$ ,  $0 < z < 1.0$ ,  $y+z=1$ ), a lithium compound, and at least one type of metal element compound selected from the group consisting of Co, Ni, and Mn, and a metal element selected from the group consisting of Al and transition metals, are used.

[0008] For the above-mentioned lithium compound, a lithium oxide or a material that undergoes decomposition under the reaction conditions and forms an oxide containing lithium, for example, inorganic lithium salts such as lithium hydroxide, lithium nitrate, lithium carbonate, lithium chloride, and lithium sulfate, organic lithium salts such as lithium acetate, and complex compounds containing lithium such as lithium acetyl acetal, and mixtures thereof, etc. can be mentioned.

[0009] For the aforementioned one type of metal element compound selected from the group consisting of Co, Ni, and Mn, oxides and materials that undergo decomposition under the reaction conditions and produce oxides containing the target metal elements, for example,

hydroxides, nitrates, carbonates, chlorides, etc. may be used. In this case, when multiple metal elements are selected, a mixture or coprecipitate of the metal element compounds may be used as the raw material metal compound.

[0010] For the aforementioned one type of metal element compound selected from the group consisting of Al and transition metals, oxides and materials that undergo decomposition under the reaction conditions and produce oxides containing the target metal elements, for example, hydroxides, nitrates, carbonates, chlorides, etc. may be used. In this case, when multiple metal elements are selected, a mixture or coprecipitate of the metal element compounds may be used as the raw material metal compound, and furthermore, a coprecipitate with the above-mentioned metal element compound selected from the group consisting of Co, Ni, and Mn may be used as well.

[0011] The mixture of the raw material compounds produced as described above was mixed and baked in air or in oxygen-containing atmosphere while mixing. In order to bake while mixing, devices such as a rotary kiln, barrel rocking furnace, rotary valve, or screw conveyor can be used, and a rotary kiln is especially suitable. In this case, baking is done at a temperature in the range of 500 to 1100°C for 0.5 to 10 hours. It is further desirable when the above-mentioned baking is done at a temperature in the range of 700 to 1000°C for 0.5 to 6 hours. When baking is done at a temperature of 500°C or below, non-reacting raw material remains in the positive electrode material, and the features of the positive electrode material cannot be achieved. On the other hand, when the temperature exceeds 1100°C, the particle diameter of the positive electrode material becomes too large, and battery characteristics are reduced. When the baking time is 0.5 hours, diffusion reaction among the raw material particles fails to progress; on the other hand, when the baking time exceeds 10 hours, the diffusion reaction is nearly completed, thus, further baking is not required. As described above, baking is done while mixing in the manufacturing method of the present invention; thus, the oxidation reaction can be promoted, and baking can be achieved in a short time. Furthermore, when baking is done while mixing, as a result, uniform

synthesis is promoted, and production of a positive electrode material for lithium ion secondary batteries having superior cycle characteristics, high load characteristics, and good battery performance, etc. is made possible.

[0012] In the method of manufacturing a positive electrode material of the present invention, the baking is preferably done in two stages. In other words, mixing of the above-mentioned raw material compounds is done and first stage baking is done for the aforementioned mixture in air or in an oxygen-containing atmosphere at a temperature in the range of 500 to 900°C while mixing; then, second stage baking is done at a temperature in the range of 800 to 1100°C while mixing or under a stationary state. For mixing at the time of baking, the above-mentioned devices are used. On the other hand, baking under stationary means that the above-mentioned baking material is placed in a heat-resisting reaction container such as a crucible, and baking is done in a continuous system furnace or batch system furnace. In first stage baking, baking is done for 0.5 to 6 hours at a temperature in the range of 500 to 900°C while mixing the raw material mixture so as to promote uniform synthesis. In the second stage baking that follows, baking is done for the precursor of the positive electrode material produced in the first stage baking at a temperature of 800 to 1100°C, at a temperature above the first baking temperature, so as to adjust the particle diameter of the positive electrode material. When baking is done in two stages, as described above, a composite metal oxide containing lithium for use as a positive electrode material with superior battery characteristics can be produced. The second stage baking may be done under stirring or under a stationary state, and from the standpoint of productivity, it is desirable when baking is done while mixing using a rotary kiln, but even when baking is done under a stationary state, the bulk density is sharply increased when the precursor of the positive electrode material is produced in the first stage baking and crucible packing ratio is significantly increased, thus, productivity is significantly higher than in the conventional method where baking is done under a stationary state alone. In this case, when the baked powder produced by the first stage baking is pulverized before the second stage baking, an adjustment

can be made to the particle diameter of the composite metal oxide containing lithium.

[0013]

[Working Examples] The present invention is explained in further detail with the working examples below, but needless to say, the invention is not limited to these specific working examples.

[Working Example 1] Measurements were made of lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) used as the lithium compound, and cobalt tetroxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) used as the cobalt compound so as to form  $\text{Li/Co}=1.0$  and dry mixing was done. The above-mentioned mixture was poured into a rotary kiln with an inner diameter of 160 mm and length of 3500 mm, and baking was done under an air atmosphere. In this case, the rotational speed of the rotary kiln was 8 rpm. Furthermore, the temperature inside the rotary kiln was  $900^\circ\text{C}$  and the retention time of the reaction mixture was 0.5 hours. After baking, the material was pulverized and passed through a sieve to produce a positive electrode material powder comprising lithium cobaltate ( $\text{LiCoO}_2$ ).

[0014] [Working Example 2] The temperature inside the rotary kiln was changed to  $925^\circ\text{C}$  and a powdered lithium cobaltate ( $\text{LiCoO}_2$ ) positive electrode material was produced as in Working Example 1.

[0015] [Working Example 3] The temperature inside the rotary kiln was changed to  $950^\circ\text{C}$  and powdered lithium cobaltate ( $\text{LiCoO}_2$ ) positive electrode material was produced as in Working Example 1.

[0016] [Working Example 4] The temperature inside the rotary kiln was changed to  $975^\circ\text{C}$  and a powdered lithium cobaltate ( $\text{LiCoO}_2$ ) positive electrode material was produced as in Working Example 1.

[0017] [Working Example 5] The temperature inside the rotary kiln was changed to  $1000^\circ\text{C}$  and a powdered lithium cobaltate ( $\text{LiCoO}_2$ ) positive electrode material was produced as in Working Example 1.

[0018] [Working Example 6] Measurements were made for lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) used as a

lithium compound, and cobalt tetroxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) used as a cobalt compound so as to form  $\text{Li}/\text{Co}=1.0$  and dry mixing was done. The above-mentioned mixture was poured into a rotary kiln with an inner diameter of 160 mm and length of 3500 mm, and first stage baking was done under an air atmosphere to produce a precursor of  $\text{LiCoO}_2$ . In this case, the rotational speed of the rotary kiln was 8 rpm. Furthermore, the temperature inside the rotary kiln was  $725^\circ\text{C}$  and the retention time of the reaction mixture was 2 hours. The aforementioned precursor of  $\text{LiCoO}_2$  produced in the first stage baking was placed in a crucible, and second stage baking was done in a continuous baking furnace under an air atmosphere. The above-mentioned baking was done for 10 hours at a baking temperature of  $985^\circ\text{C}$ . After baking, the material was pulverized and passed through a sieve to produce a positive electrode material powder lithium cobaltate ( $\text{LiCoO}_2$ ).

[0019] [Working Example 7] The temperature inside the rotary kiln was changed to  $750^\circ\text{C}$  and a powdered lithium cobaltate ( $\text{LiCoO}_2$ ) positive electrode material was produced as in Working Example 9 [sic].

[0020] [Working Example 8] The temperature inside the rotary kiln was changed to  $800^\circ\text{C}$  and a powdered lithium cobaltate ( $\text{LiCoO}_2$ ) positive electrode material was produced as in Working Example 9 [sic].

[0021] [Working Example 9] The rotational speed of the rotary kiln was changed to 4 rpm and the temperature inside the rotary kiln was changed to  $800^\circ\text{C}$ , and furthermore, the retention time of the reaction mixture was 1 hour and a powdered lithium cobaltate ( $\text{LiCoO}_2$ ) positive electrode material was produced as in Working Example 9 [sic].

[0022] [Working Example 10] The rotational speed of the rotary kiln was changed to 2 rpm and the temperature inside the rotary kiln was changed to  $800^\circ\text{C}$ , and furthermore, the retention time of the reaction mixture was 0.5 hour and production of a powdered lithium cobaltate ( $\text{LiCoO}_2$ ) positive electrode material was produced as in Working Example 9 [sic].

[0023] [Working Example 11] The rotational speed of the rotary kiln was changed to 2 rpm and the temperature inside the rotary kiln was changed to  $850^\circ\text{C}$ , and furthermore, the

retention time of the reaction mixture was 0.5 hours, and a powdered lithium cobaltate ( $\text{LiCoO}_2$ ) positive electrode material was produced as in Working Example 9 [sic].

[0024] [Comparative Example 1] Measurement of lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) used as the lithium compound, and cobalt tetroxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) used as the cobalt compound was done to form  $\text{Li/Co}=1.0$  and dry mixing was done. The above-mentioned mixture was poured into a crucible and baked in a continuous system baking furnace for 24 hours at a temperature of  $985^\circ\text{C}$  under an air atmosphere. After baking, the material was pulverized and passed through a sieve to produce a powder lithium cobaltate ( $\text{LiCoO}_2$ ) positive electrode material.

[0025] [Evaluation]

(Production of lithium ion secondary battery) Then, individually, 90 parts by weight of each of the positive electrode materials produced in the above-mentioned Working Examples 1 to 11 and Comparative Example 1, 5 parts by weight of carbon used as the electrically conductive material, and 5 parts by weight of polyvinylidene fluoride were mixed to produce a paste. The paste was then coated on one surface of an aluminum foil that served as the positive electrode collector, and dried for 30 minutes at  $100^\circ\text{C}$ , then pressed, and then, a heat-treatment was provided for 6 hours at a temperature of  $110^\circ\text{C}$  to produce positive electrode plates.

Meanwhile, a lithium metal was used as the negative electrode, a porous propylene film was used as a separator, and a solution prepared by dissolving  $\text{LiPF}_6$  in a mixed solvent of ethylene carbonate:diethyl carbonate = 1:1 (volume ratio) at a concentration of 1 mol/l was used as an electrolyte and lithium ion secondary batteries were produced.

[0026] (Evaluation of the cycle characteristics) For each secondary battery produced as described above, charging was done to 4.3 V under a charge load of 0.5C; then, discharging was done to 2.75 V at 1.0C and the above-mentioned charge and discharge cycle was repeated for 50 cycles, and the capacity maintenance factor of 50th cycle was obtained according to the equation shown below.

Capacity maintenance factor = (discharge capacity of 50th cycle)/(discharge capacity of first



cycle) x 100

[0027] (Evaluation of high load characteristics) For each secondary battery produced as described above, the discharge energy at the time of discharge under constant current with a charge load of 0.2C and discharge at 2.0C to 2.75 V was obtained as the high load energy density (mWh/g).

[0028] Measurement results of the cycle characteristics and high load characteristics of the lithium ion secondary batteries made of the positive electrode material powders produced in the above-mentioned Working Examples 1 to 11 and Comparative Example 1 along with the production conditions of the positive electrode material are summarized and shown in Table I below. As shown in the Table, baking ratio per area unit time is increased significantly and productivity is significantly higher in Working Examples 1 to 11 of the present invention in comparison to those of the comparative examples. Furthermore, lithium ion secondary batteries made of the positive electrode materials produced in Working Examples 1 to 11 exhibit higher capacity maintenance factors and higher load energy density than those of the Comparative Examples, or equal to those of the Comparative Examples, and superior battery characteristics are achieved despite the shorter baking time used.

[0029]

[Table I]

	First stage baking				Second stage baking				Evaluation		
	Method	Temperature (°C)	Time	Baking area per unit time (kg/hm <sup>2</sup> )	Method	Temperature (°C)	Time	Baking area per unit time (kg/hm <sup>2</sup> )	Initial discharge capacitance (mAh/g)	Capacity maintenance factor (%)	High load energy density (mWh/g)
Work. Ex. 1	Rotary kiln	900	0.5 hrs	1.85	—	—	—	—	159	70	567
2	Rotary kiln	925	0.5 hrs	1.85	—	—	—	—	161	74	575
3	Rotary kiln	950	0.5 hrs	1.92	—	—	—	—	159	75	589
4	Rotary kiln	975	0.5 hrs	1.92	—	—	—	—	159	75	602
5	Rotary kiln	1000	0.5 hrs	1.92	—	—	—	—	161	76	610
6	Rotary kiln	985	2 hrs	0.37	Stationary furnace	985	16 hrs	1.09	160	73	578
7	Rotary kiln	750	2 hrs	0.37	Stationary furnace	985	16 hrs	1.09	161	68	574
8	Rotary kiln	800	2 hrs	0.37	Stationary furnace	985	16 hrs	1.28	160	70	575
9	Rotary kiln	800	1 hr	0.86	Stationary furnace	980	16 hrs	1.24	160	67	580
10	Rotary kiln	800	0.5 hr	1.85	Stationary furnace	950	16 hrs	1.33	162	78	575
11	Rotary kiln	850	0.5 hr	1.85	Stationary furnace	985	16 hrs	1.39	162	84	584
Comp. Ex. 1	Stationary furnace	985	24 hr	0.21	—	—	—	—	158	70	564

[0030]

[Effect of the invention] As explained in detail above, according to the manufacturing method of the present invention, a positive electrode material for lithium ion secondary batteries can be produced with high productivity, and a composite metal oxide containing lithium having a laminar structure with excellent battery properties (cycle characteristics and high load characteristics) is made possible.

//Continued from the first page//

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-260655  
(P2002-260655A)

(43) 公開日 平成14年9月13日 (2002.9.13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>8</sup> (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 8
C 0 1 G 45/00		C 0 1 G 45/00	5 H 0 2 9
	51/00	51/00	A 5 H 0 5 0
	53/00	53/00	A
// H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2001-53505 (P2001-53505)	(71) 出願人	000226057 日亜化学工業株式会社 徳島県阿南市上中町岡491番地100
(22) 出願日	平成13年2月28日 (2001.2.28)	(72) 発明者	藤野 賢治 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内
		(72) 発明者	武岡 篤志 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 リチウムイオン二次電池の電池特性（サイクル特性、高負荷特性）に優れた正極活物質を生産性良く得られる製造方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも、Li化合物と、Co、Ni及びMnから選択される少なくとも1種の金属元素の化合物との混合物を、大気雰囲気または酸素含有雰囲気下500～1100℃の温度で混合しながら焼成することにより、層状構造を有するリチウム含有複合金属酸化物からなるリチウムイオン二次電池用正極活物質を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 層状構造を有するリチウム含有複合金属酸化物からなるリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法において、少なくとも、Li化合物と、Co、Ni及びMnから選択される少なくとも1種の金属元素の化合物との混合物を、大気雰囲気または酸素含有雰囲気下500～1100℃の温度で混合しながら焼成することを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項2】 一般式 $Li_xMO_2$ （但し、MはCo、Ni、Mnから選択される少なくとも1種の金属元素を表し、 $x$ は $0.97 \leq x \leq 1.05$ の数を表す）で表される組成を有する層状構造のリチウム含有複合金属酸化物を製造するための請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項3】 一般式 $Li_xM_yA_zO_2$ （但し、MはCo、Ni、Mnから選択される少なくとも1種の金属元素を表し、AはAl及び遷移金属から選択される少なくとも1種の金属元素を表し、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ はそれぞれ $0.97 \leq x \leq 1.05$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $0 < z < 1.0$ 、 $y+z=1$ の数を表す）で表される組成を有する層状構造のリチウム含有複合金属酸化物からなるリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法において、Li化合物と、Co、Ni及びMnから選択される少なくとも1種の金属元素の化合物と、Al及び遷移金属から選択される少なくとも1種の金属元素の化合物との混合物を、大気雰囲気または酸素含有雰囲気下500～1100℃の温度で混合しながら焼成することを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項4】 層状構造を有するリチウム含有複合金属酸化物からなるリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法において、少なくとも、Li化合物と、Co、Ni及びMnから選択される少なくとも1種又はNiを含む化合物との混合物を、大気雰囲気または酸素含有雰囲気下500～900℃の温度で混合しながら第一段階の焼成を行った後、さらに800～1100℃の温度で混合しながら又は静置して第二段階の焼成を行うことを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項5】 一般式 $Li_xMO_2$ （但し、MはCo、Ni、Mnから選択される少なくとも1種の金属元素を表し、 $x$ は $0.97 \leq x \leq 1.05$ の数を表す）で表される組成を有する層状構造のリチウム含有複合金属酸化物を製造するための請求項4に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項6】 一般式 $Li_xM_yA_zO_2$ （但し、MはCo、Ni、Mnから選択される少なくとも1種の金属元素を表し、AはAl及び遷移金属から選択される少なくとも1種の金属元素を表し、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ はそれぞれ

$0.97 \leq x \leq 1.05$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $0 < z < 1.0$ 、 $y+z=1$ の数を表す）で表される組成を有する層状構造のリチウム含有複合金属酸化物からなるリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法において、Li化合物と、Co、Ni及びMnから選択される少なくとも1種の金属元素の化合物と、Al及び遷移金属から選択される少なくとも1種の金属元素の化合物との混合物を、大気雰囲気または酸素含有雰囲気下500～900℃の温度で混合しながら第一段階の焼成を行った後、さらに800～1100℃の温度で混合しながら又は静置して第二段階の焼成を行うことを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項7】 前記第一段階の焼成により得られる焼成粉を粉砕した後、第二段階の焼成を行うことを特徴とする請求項4乃至6のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオン二次電池に使用される正極活物質の製造方法に係り、特に、電池特性（サイクル特性、高負荷特性）に優れた層状構造を有するリチウム含有複合金属酸化物を生産性良く得ることができる製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、携帯用のパソコン、ビデオカメラ等の電子機器に内蔵される電池として、高エネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池が採用されている。このリチウムイオン二次電池の正極活物質としては、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム等のリチウム含有複合酸化物が用いられる。これらのリチウム含有複合酸化物の製造方法としては、それぞれの金属の酸化物若しくは高温での加熱により酸化物を生成する化合物の混合物を酸素含有雰囲気下で焼成を行っている。焼成方法としては、被焼成物をルツボ、またはセッターに充填し、これをバッチ式焼成炉または連続式焼成炉に搬入して焼成を行っていた。しかしながら、このような焼成方法では、酸化反応の進行が遅く、性能の良い二次電池用正極活物質を得るには長時間の焼成が必要であった。さらに、設備が大がかりになると共に、ルツボやセッターの使用による熱の持ち逃げがあるのでランニングコストが高くなるという問題があった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述した事情に鑑みなされたもので、リチウムイオン二次電池の電池特性（サイクル特性、高負荷特性）を向上できる正極活物質を生産性良く得られる製造方法を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は上述した問題を解決するために鋭意検討した結果、層状構造を有する

リチウム含有複合酸化物の製造方法において、大気雰囲気または酸素含有雰囲気下、500～1100℃の温度で混合しながら焼成を行うことで上記課題を解決することができることを見だし本発明を完成させるに至った。

【0005】すなわち本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法は、下記(1)～(7)により達成することができる。

(1) 層状構造を有するリチウム含有複合金属酸化物からなるリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法において、少なくとも、Li化合物と、Co、Ni及びMnから選択される少なくとも1種の金属元素の化合物との混合物を、大気雰囲気または酸素含有雰囲気下500～1100℃の温度で混合しながら焼成することを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

(2) 一般式 $Li_xMO_2$  (但し、MはCo、Ni、Mnから選択される少なくとも1種の金属元素を表し、xは $0.97 \leq x \leq 1.05$  の数を表す)で表される組成を有する層状構造のリチウム含有複合金属酸化物を製造するための前記(1)に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

(3) 一般式 $Li_xM_yA_zO_2$  (但し、MはCo、Ni、Mnから選択される少なくとも1種の金属元素を表し、AはAl及び遷移金属から選択される少なくとも1種の金属元素を表し、x、y、zはそれぞれ $0.97 \leq x \leq 1.05$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $0 < z < 1.0$ 、 $y+z=1$  の数を表す)で表される組成を有する層状構造のリチウム含有複合金属酸化物からなるリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法において、Li化合物と、Co、Ni及びMnから選択される少なくとも1種の金属元素の化合物と、Al及び遷移金属から選択される少なくとも1種の金属元素の化合物との混合物を、大気雰囲気または酸素含有雰囲気下500～1100℃の温度で混合しながら焼成することを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

(4) 層状構造を有するリチウム含有複合金属酸化物からなるリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法において、少なくとも、Li化合物と、Co、Ni及びMnから選択される少なくとも1種の金属元素の化合物と、Co又はNiを含む化合物との混合物を、大気雰囲気または酸素含有雰囲気下500～900℃の温度で混合しながら第一段階の焼成を行った後、さらに800～1100℃の温度で混合しながら又は静置して第二段階の焼成を行うことを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

(5) 一般式 $Li_xMO_2$  (但し、MはCo、Ni、Mnから選択される少なくとも1種の金属元素を表し、xは $0.97 \leq x \leq 1.05$  の数を表す)で表される組成を有する層状構造のリチウム含有複合金属酸化物を製造するための前記(4)に記載のリチウムイオン二次電池

用正極活物質の製造方法。

(6) 一般式 $Li_xM_yA_zO_2$  (但し、MはCo、Ni、Mnから選択される少なくとも1種の金属元素を表し、AはAl及び遷移金属から選択される少なくとも1種の金属元素を表し、x、y、zはそれぞれ $0.97 \leq x \leq 1.05$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $0 < z < 1.0$ 、 $y+z=1$  の数を表す)で表される組成を有する層状構造のリチウム含有複合金属酸化物からなるリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法において、Li化合物と、Co、Ni及びMnから選択される少なくとも1種の金属元素の化合物と、Al及び遷移金属から選択される少なくとも1種の金属元素との化合物の混合物を、大気雰囲気または酸素含有雰囲気下500～900℃の温度で混合しながら第一段階の焼成を行った後、さらに800～1100℃の温度で混合しながら又は静置して第二段階の焼成を行うことを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

(7) 前記第一段階の焼成により得られる焼成粉を粉碎した後、第二段階の焼成を行うことを特徴とする前記(4)乃至(6)のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法は、原料の金属化合物の混合物を混合しながら焼成することで、酸化反応を促進し、高い電池特性を有する層状構造を有するリチウム含有複合酸化物を短時間で得ることができる生産性に優れた方法である。以下、本発明の製造方法について、詳細に説明する。

【0007】層状構造を有するリチウム含有複合酸化物としては、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケルコバルト酸リチウム等の複合酸化物や、或いはこれらの複合酸化物に他の金属元素を添加したもの等が挙げられる。原料の金属化合物としては、目的とするリチウム含有複合酸化物に含まれる金属元素に応じて選択され、一般式 $Li_xMO_2$  (但し、MはCo、Ni、Mnから選択される少なくとも1種の金属元素を表し、xは $0.97 \leq x \leq 1.05$  の数を表す)で表される組成を有するリチウム含有複合金属酸化物を得るためには、リチウム化合物と、Co、Ni及びMnから選択される少なくとも1種の金属元素の化合物を原料として使用し、一般式 $Li_xM_yA_zO_2$  (但し、MはCo、Ni、Mnから選択される少なくとも1種の金属元素を表し、AはAl及び遷移金属から選択される少なくとも1種の金属元素を表し、x、y、zはそれぞれ $0.97 \leq x \leq 1.05$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $0 < z < 1.0$ 、 $y+z=1$  の数を表す)で表される組成を有するリチウム含有複合金属酸化物を得るためには、リチウム化合物と、Co、Ni及びMnから選択される少なくとも1種の金属元素の化合物と、Al及

び遷移金属から選択される少なくとも1種の金属元素の化合物を使用する。

【0008】前記リチウム化合物としては、リチウム酸化物や反応条件下で分解してリチウムを含有する酸化物を生成する物質、例えば水酸化リチウム、硝酸リチウム、炭酸リチウム、塩化リチウム、硫酸リチウム等の無機リチウム塩、酢酸リチウム等の有機リチウム塩、およびリチウムアセチルアセタート等のリチウム含有錯体化合物、またはこれらの混合物等が挙げられる。

【0009】前記Co、Ni及びMnから選択される少なくとも1種の金属元素の化合物としては、酸化物や反応条件下で分解して目的とする金属元素を含有する酸化物を生成する物質、例えば水酸化物、硝酸塩、炭酸塩、塩化物塩等が用いられる。ここで、複数の金属元素が選択される場合、原料の金属化合物としては、それぞれの金属元素の化合物の混合物でも共沈物でもよい。

【0010】前記Al及び遷移金属から選択される少なくとも1種の金属元素の化合物としては、酸化物や反応条件下で分解して目的とする金属元素を含有する酸化物を生成する物質、例えば水酸化物、硝酸塩、炭酸塩、塩化物塩等が用いられる。ここで、複数の金属元素が選択される場合、原料の金属化合物としては、それぞれの金属元素の化合物の混合物でも共沈物でもよく、さらに、前記Co、Ni及びMnから選択される少なくとも1種の金属元素の化合物との共沈物であってもよい。

【0011】このようにして得られる原料化合物を混合し、この混合物を空気中或いは酸化含有雰囲気下、混合しながら焼成を行う。混合しながら焼成を行うには、例えば、ロータリーキルン、半円筒状揺動炉、回転バルブ、スクリュコンベア等の装置が使用され、好ましくはロータリーキルンを使用する。この時、焼成は500～1100℃の温度範囲で0.5～10時間行う。好ましくは700～1000℃の温度範囲で0.5～6時間焼成する。焼成温度が500℃未満の場合、未反応の原料が正極活物質に残留し正極活物質の本来の特徴を生かせない。逆に、1100℃を越えると、正極活物質の粒径が大きくなり過ぎて電池特性が低下する。焼成時間は、0.5時間未満では原料粒子間の拡散反応が進行せず、10時間経過すると拡散反応はほとんど完了しているため、それ以上焼成する必要がない。このように、本発明の製造方法では、混合しながら焼成を行うため、酸化反応を促進させることができ、短時間で焼成を行うことが可能となる。さらに、混合しながら焼成を行うことで、より均一な合成が促進され、サイクル特性、高負荷特性などの電池特性に優れた正極活物質であるリチウム含有複合酸化物が得られる。

【0012】また、本発明の正極活物質の製造方法において、好ましくは、焼成を二段階で行う。すなわち、前記原料化合物を混合し、この混合物を大気雰囲気または酸素含有雰囲気下、500～900℃の温度で混合しな

がら第一段階の焼成を行った後、さらに800～1100℃の温度で混合しながら又は静置して第二段階の焼成を行う。混合しながら焼成するには、上述したような装置を用いて焼成を行う。静置して焼成するとは、被焼成物をルツボ等の耐熱性の反応容器に充填し、これを連続式焼成炉またはバッチ式焼成炉の炉内に搬入して焼成を行うものである。第一段階の焼成では、500～900℃の温度範囲で0.5～6時間、原料混合物を混合しながら焼成を行うことで均一な合成を促進する。続く第二段階の焼成では、第一段階の焼成で得られた正極活物質の前駆体を、800～1100℃の温度範囲で且つ第一段階の焼成温度よりも高温で焼成を行うことで、得られる正極活物質の粒径を整える。このように、二段階で焼成を行うことで、より電池特性に優れた正極活物質であるリチウム含有複合酸化物が得られる。第二段階の焼成は、混合しながら焼成しても、静置して焼成を行っても良く、生産性を考慮すれば、ロータリーキルン等を用いて混合しながら焼成した方が好ましいが、静置して焼成を行っても第一段階の焼成で正極活物質の前駆体を作製することにより嵩密度が飛躍的に向上し、ルツボへの充填量が飛躍的に増加するため、従来の静置のみで焼成する方法に比べて生産性は向上する。この時、第一段階の焼成により得られる焼成粉を粉碎した後、第二段階の焼成を行うことで、得られるリチウム含有複合酸化物の粒径を調整することができる。

【0013】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明は具体的実施例のみに限定されるものではないことは言うまでもない。

【実施例1】リチウム化合物として炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )、コバルト化合物として四三酸化コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )を $\text{Li}/\text{Co}=1.0$ になるように計量し乾式混合した。この混合物を内径160mm、長さ3500mmのロータリーキルンに投入し、大気雰囲気下で焼成を行った。この時、ロータリーキルンの回転速度は8rpmであった。また、ロータリーキルン内の温度は900℃であり反応混合物の滞留時間は0.5時間であった。焼成後、粉碎しフルイを通して正極活物質粉末コバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )を得た。

【0014】【実施例2】ロータリーキルン内の温度が925℃である以外は実施例1と同様にして正極活物質粉末コバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )を得た。

【0015】【実施例3】ロータリーキルン内の温度が950℃である以外は実施例1と同様にして正極活物質粉末コバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )を得た。

【0016】【実施例4】ロータリーキルン内の温度が975℃である以外は実施例1と同様にして正極活物質粉末コバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )を得た。

【0017】【実施例5】ロータリーキルン内の温度が1000℃である以外は実施例1と同様にして正極活物

質粉末コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) を得た。

【0018】【実施例6】リチウム化合物として炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )、コバルト化合物として四三酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) を  $\text{Li}/\text{Co}=1.0$  になるように計量し乾式混合した。この混合物を内径160mm、長さ3500mmのロータリーキルンに投入し、大気雰囲気下で第一段階の焼成を行い  $\text{LiCoO}_2$  前駆体を得た。この時、ロータリーキルンの回転速度は8rpmであった。また、ロータリーキルン内の温度は725℃であり反応混合物の滞留時間は2時間であった。続いて、第一段階の焼成で得られた  $\text{LiCoO}_2$  前駆体をルツボに充填し、大気雰囲気下連続式焼成炉で第二段階の焼成を行った。焼成温度は985℃で10時間行った。焼成後、粉碎しフルイを通して正極活物質粉末コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) を得た。

【0019】【実施例7】ロータリーキルン内の温度が750℃である以外は実施例9と同様にして正極活物質粉末コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) を得た。

【0020】【実施例8】ロータリーキルン内の温度が800℃である以外は実施例9と同様にして正極活物質粉末コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) を得た。

【0021】【実施例9】ロータリーキルンの回転速度が4rpm、また、ロータリーキルン内の温度が800℃で反応混合物の滞留時間が1時間である以外は実施例9と同様にして正極活物質粉末コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) を得た。

【0022】【実施例10】ロータリーキルンの回転速度が2rpm、また、ロータリーキルン内の温度が800℃で反応混合物の滞留時間が0.5時間である以外は実施例9と同様にして正極活物質粉末コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) を得た。

【0023】【実施例11】ロータリーキルンの回転速度が2rpm、また、ロータリーキルン内の温度が850℃で反応混合物の滞留時間が0.5時間である以外は実施例9と同様にして正極活物質粉末コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) を得た。

【0024】【比較例1】リチウム化合物として炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )、コバルト化合物として四三酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) を  $\text{Li}/\text{Co}=1.0$  になるように計量し乾式混合した。この混合物をルツボに充填し、大気雰囲気下、985℃で24時間連続式焼成炉で

焼成を行った。焼成後、粉碎しフルイを通して正極活物質粉末コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) を得た。

【0025】【評価】

(リチウムイオン二次電池の作製) 実施例1～11及び比較例1で得られた正極活物質粉末90重量部と導電剤としてのカーボン5重量部と、ポリフッ化ビニリデン5重量部とを混練してペーストを調製する。得られたペーストを正極集電体としてのアルミニウム箔の片面に塗布し、100℃で30分乾燥させた後、プレスし、真空中にて110℃で6時間加熱処理して正極板とする。また、負極にリチウム金属、セパレータに多孔性プロピレンフィルムを用い、電解液としてエチレンカーボネイト：ジエチルカーボネイト=1：1（体積比）の混合溶媒に  $\text{LiPF}_6$  を  $1\text{mol/l}$  の濃度で溶解した溶液を用いてリチウムイオン二次電池を作製する。

【0026】(サイクル特性の評価) 上記のようにして作製した二次電池について、充電負荷0.5Cで4.3Vまで定電流充電後、1.0Cで2.75Vまで放電する充放電を50サイクル行い、50サイクル目の容量維持率(%)を下記の式から求める。

容量維持率(%) = (50サイクル目の放電容量 / 1サイクル目の放電容量) × 100

【0027】(高負荷特性の評価) 上記のようにして作製したリチウム二次電池について、充電負荷0.2Cで4.3Vまで定電流充電後、2.0Cで2.75Vまで放電したときの放電エネルギーを高負荷エネルギー密度 ( $\text{mWh/g}$ ) として求める。

【0028】実施例1～11及び比較例1で得られた正極活物質粉末を用いて作製したリチウム二次電池について、サイクル特性および高負荷特性の評価結果を正極活物質の製造条件と合わせて表1にまとめる。この表から、本発明に係る実施例1～11は、比較例に比べて、単位時間面積当たりの焼成量が大幅に増加し、非常に生産性に優れていることがわかる。さらに、実施例1～11で得られた正極活物質を用いて作製したリチウム二次電池は、容量維持率および高負荷エネルギー密度が比較例と同等若しくはそれ以上であり、短い焼成時間で得られるにもかかわらず優れた電池特性を有していることがわかる。

【0029】

【表1】



	第一段階の焼成				第二段階の焼成				評価		
	方法	温度(℃)	時間	単位時間面積当たりの焼成量 (kg/hm <sup>2</sup> )	方法	温度(℃)	時間	単位時間面積当たりの焼成量 (kg/hm <sup>2</sup> )	初期放電容量 (mAh/g)	容量維持率(%)	高負荷エネルギー密度 (mWh/g)
実施例1	ロータリーキルン	900	0.5時間	1.85	—	—	—	—	159	70	567
2	ロータリーキルン	925	0.5時間	1.85	—	—	—	—	157	74	575
3	ロータリーキルン	950	0.5時間	1.92	—	—	—	—	159	75	589
4	ロータリーキルン	975	0.5時間	1.92	—	—	—	—	159	75	602
5	ロータリーキルン	1000	0.5時間	1.92	—	—	—	—	161	76	610
6	ロータリーキルン	725	2時間	0.37	静置炉	985	16時間	1.09	160	73	578
7	ロータリーキルン	750	2時間	0.37	静置炉	985	16時間	1.09	161	68	574
8	ロータリーキルン	800	2時間	0.37	静置炉	985	16時間	1.28	162	70	575
9	ロータリーキルン	800	1時間	0.86	静置炉	985	16時間	1.24	162	67	580
10	ロータリーキルン	800	0.5時間	1.85	静置炉	985	16時間	1.33	162	76	575
11	ロータリーキルン	850	0.5時間	1.85	静置炉	985	16時間	1.39	162	84	584
比較例1	静置炉	985	24時間	0.21	—	—	—	—	158	70	564

【0030】

【発明の効果】以上のように、本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法によれば、電池特性

(サイクル特性、高負荷特性)に優れた層状構造を有するリチウム含有複合金属酸化物を生産性良く得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>  
H01M 10/40

識別記号

F I  
H01M 10/40

ノート(参考)  
Z

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AB05 AC06 AD03  
AE05  
5H029 AJ02 AJ05 AJ14 AK03 AL12  
AM05 AM07 CJ01 CJ02 CJ08  
CJ28 HJ02 HJ14  
5H050 AA02 AA07 BA17 CA07 CB12  
EA08 EA24 FA19 GA02 GA05  
GA10 GA27 HA02 HA14